



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001946 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201580063999.7

(22)申请日 2015.11.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001946 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
62/084,158 2014.11.25 US
62/165,310 2015.05.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/062274 2015.11.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/085908 EN 2016.06.02

(73)专利权人 巴杰许可有限责任公司
地址 美国马萨诸塞

(72)发明人 S-Y·H·黄 J·E·莫伊

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 邓毅

(51)Int.Cl.
C10G 29/20(2006.01)
C10G 57/00(2006.01)
C10G 59/02(2006.01)

(56)对比文件
US 5336820 A,1994.08.09,
EP 0780458 A2,1997.06.25,

审查员 张建国

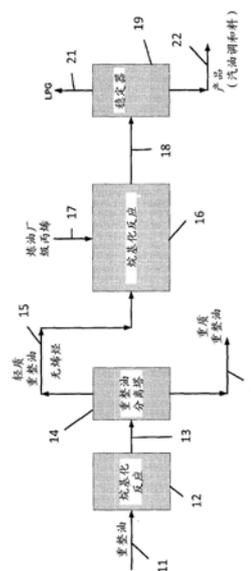
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

降低汽油中苯含量的方法

(57)摘要

在降低包含苯和至少一种C₄₊烯烃的炼油厂汽油进料中苯水平的方法中,使进料与第一烷基化催化剂在有效使炼油厂汽油进料中的C₄₊烯烃和苯的至少一部分反应并产生包含C₁₀₊烃的第一流出物的条件下接触。从第一流出物中移除C₁₀₊烃的至少一部分以产生第二流出物,随后在第二烷基化催化剂存在下,使第二流出物与选自一种或多种C₂-C₅烯烃的烷基化试剂接触以产生第三流出物,与第二流出物相比,第三流出物具有降低的苯含量。



1.降低在包含苯和至少一种C₄₊烯烃的炼油厂汽油进料中苯水平的方法,所述方法包括:

(a)使炼油厂汽油进料与第一烷基化催化剂在有效使炼油厂汽油进料中C₄₊烯烃和苯的至少一部分反应并产生包含C₁₀₊烃的第一流出物的条件下接触,其中该接触在不存在加入的C₂-C₅烯烃的条件下进行;

(b)从第一流出物中移除C₁₀₊烃的至少一部分以产生第二流出物;和

(c)在第二烷基化催化剂存在下,使第二流出物的至少一部分与选自一种或多种C₂-C₅烯烃的烷基化试剂在有效产生与第二流出物相比具有降低的苯含量的第三流出物的条件下接触。

2.根据权利要求1所述的方法,其中炼油厂汽油进料在大气压力下具有0°C至250°C的沸程。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中炼油厂汽油进料为重整油或其馏分。

4.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述炼油厂汽油进料包含至少1体积%的苯。

5.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中第一催化剂包括固体酸催化剂。

6.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中第一催化剂包括酸性粘土。

7.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中第一催化剂包括分子筛。

8.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中第一催化剂包括沸石β、沸石Y或MCM-22类的沸石。

9.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中在接触(a)中的条件足以使炼油厂汽油进料基本上保持为液相。

10.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中在接触(a)中的条件包括50至300°C的温度。

11.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中移除(b)包括蒸馏。

12.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中第二流出物基本上不含C₄-C₈烯烃。

13.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中烷基化试剂包括丙烯。

14.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中烷基化试剂是包含至少10摩尔%的丙烯和至少10摩尔%的丁烯的组合物。

15.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中第二催化剂包括沸石β或MCM-22类的沸石。

16.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中在接触(c)中的条件足以使第二流出物基本上保持为液相。

17.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中第三流出物包含小于50体积%的在第二流出物中的苯。

降低汽油中苯含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及降低炼油厂汽油进料中苯含量的方法。

技术背景

[0002] 苯被认为是对环境有害的。因此,加利福尼亚州和美国环境保护署已经制定了规定以限制可以存在于汽油中的苯的量。自2011年1月起,美国MSAT-2(汽车源大气毒物)规定要求将汽油中该年均苯含量降低至不大于0.62体积%。

[0003] 降低汽油中苯含量的一种已知途径是使用低级烯烃将苯选择性烷基化。例如,Holtermann等人的美国专利No.5,149,894描述了将汽油调和料中的苯转化为烷基化苯的方法。该方法包括在含有沸石SSZ-25的催化剂存在下,使含苯的汽油调和料与C₂-C₄烯烃流接触,以产生具有降低的苯含量的烷基化轻质烃流。

[0004] Cheng等人的美国专利No.5,545,788描述了通过将重整油烷基化移除汽油中大部分的苯,从而生产更为环境适宜的汽油的方法。该方法包括使用轻质烯烃进料在低温下在沸石催化剂MCM-49上的烷基化。

[0005] Umansky等人的美国专利No.7,476,774描述了这样的方法,其中从例如来自催化裂化单元的炼油厂尾气中,将包含乙烯和丙烯的轻质烯烃提取到轻质芳烃流中,例如包含苯和其它单环芳香化合物的重整油,随后使其与轻质烯烃反应以形成包含烷基芳香烃的汽油沸程的产物。该烷基化反应在液相中使用催化剂使用固定催化剂床进行,该催化剂优选包含MWW类的沸石的成员,如MCM-22。

[0006] 然而,除了限制汽油中苯的水平之外,现行和不断发展的规定还限制了残余物的含量,所述残余物由沸点在汽油沸程之外的重质烃组分组成。汽车火花点火发动机燃油的美国标准规范(ASTM D4814)要求汽油产品中残余物(重质组分)为不多于2体积%。此外,一些精炼机具有低的汽油终端要求,使得在重整油烷基化过程中在高的苯转化率下,烷基化产物在这些精炼机中可能不可完全混入汽油池中。这被认为至少部分由于在重整油进料中C₄和更重质的烯烃(例如C₄-C₈烯烃)的存在,除了加入的轻质烯烃之外,所述C₄和更重质的烯烃(例如C₄-C₈烯烃)在烷基化过程中可以与重整油中的苯反应以产生不可混合的C₁₄和更重质的组分。

[0007] 根据本发明,现已经发现,可以通过首先使汽油流中的C₄和更重质的烯烃与汽油流中的苯组分的一部分反应以产生C₁₀₊产物,来降低使用烯烃烷基化试剂使在含有苯的炼油厂汽油流(如重整油馏分或轻质石脑油)烷基化中重质组分的不期望的形成。随后,可以例如通过蒸馏将该C₁₀₊产物移除,然后将汽油流的剩余物提供到烷基化单元,用于与加入的轻质烯烃反应以进一步降低汽油的苯含量。

[0008] 发明概述

[0009] 因此,在一方面,本发明在于降低在包含苯和至少一种C₄₊烯烃的炼油厂汽油进料中苯水平的方法,该方法包括:

[0010] (a) 使炼油厂汽油进料与第一烷基化催化剂在有效使炼油厂汽油进料中的C₄₊烯烃

和苯的至少一部分反应并产生包含 C_{10+} 烃的第一流出物的条件下接触；

[0011] (b) 从第一流出物中移除 C_{10+} 烃的至少一部分以产生第二流出物；和

[0012] (c) 在第二烷基化催化剂存在下，使第二流出物的至少一部分与选自一种或多种 C_2-C_5 烯烃的烷基化试剂在有效产生与第二流出物相比具有降低的苯含量的第三流出物的条件下接触。

[0013] 附图简要说明

[0014] 图1为根据本发明的一种实施方式的降低炼油厂汽油进料中苯水平的方法的示意性流程图。

[0015] 图2为根据本发明的另一种实施方式的降低炼油厂汽油进料中苯水平的方法的示意性流程图。

[0016] 图3为比较实施例3和4的烷基化反应中比二异丙苯 (DIPB) 更重的组分的总浓度对苯的转化率的图。

[0017] 图4为比较实施例3和4的烷基化反应中比三异丙苯 (TIPB) 更重的组分的总浓度对苯的转化率的图。

[0018] 图5为比较实施例5和6的烷基化反应中比二异丙苯 (DIPB) 更重的组分的总浓度对苯的转化率的图。

[0019] 图6为比较实施例5和6的烷基化反应中比三异丙苯 (TIPB) 更重的组分的总浓度对苯的转化率的图。

[0020] 实施方式的详细描述

[0021] 如本文所用的，术语“ C_n ”烃，其中 n 为正整数，例如1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12，是指每分子具有 n 个碳原子的烃。如本文所用的，术语“ C_{n+} ”烃，其中 n 为正整数，例如1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12，是指每分子具有至少 n 个碳原子的烃。如本文所用的，术语“ C_{n-} ”烃，其中 n 为正整数，如1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12，是指每分子具有不多于 n 个碳原子的烃。

[0022] 炼油厂汽油流是在炼油厂中通过各种工艺（特别是催化重整和流化催化裂化）产生的不同烃产物的混合物。在一些实施方式中，用于本发明方法中的炼油厂汽油流在大气压力下可以具有 0°C - 250°C 的沸程。这些流的绝大多数包含一定水平的苯，使得在不处理的情况下，通常的炼油厂汽油流包含至少为1体积%的苯，常常至少4体积%的苯，例如4体积%至60体积%的苯。随着美国MSAT-2（汽车源大气毒物）规定的引入，需要将炼油厂汽油流中苯的水平降低至不大于0.62体积%的年均值。

[0023] 除了限制汽油中苯的水平之外，现行和不断发展的规定还限制了残余物（即沸点在汽油沸程之外的重质烃组分）的含量。例如，汽车火花点火发动机燃油的美国标准规范（ASTM D4814）要求在汽油产品中残余物（沸点超过 225°C ）为不多于2体积%。因此，任何降低炼油厂汽油中苯水平的方法也必须避免重质副产物的过多产生。

[0024] 在处理炼油厂汽油流以降低苯水平的过程中，重质组分产生的一种潜在的来源是 C_{4+} 烯烃，例如 C_4-C_8 烯烃。因此，例如，混入到炼油厂汽油池中的重整油流通常包含至少0.1体积%，如0.1体积%至10.0体积%的 C_{4+} 烯烃。

[0025] 根据本发明，现已经发现，可以通过以下步骤实现苯降低同时没有过多重质组分产生的共同目标：在第一烷基化区，在使得进料中 C_{4+} 烯烃和苯的至少一部分反应以产生包含 C_{10+} 烃的第一流出物的条件下，使包含苯和一种或多种 C_{4+} 烯烃的炼油厂汽油进料与第一

烷基化催化剂接触。从第一流出物中移除C₁₀₊烃的至少一部分以产生第二流出物,随后在第二烷基化步骤中,在第二烷基化催化剂存在下,在有效产生与第二流出物和炼油厂汽油进料相比具有降低的苯含量的第三流出物的条件下,使第二流出物与选自一种或多种C₂-C₅烯烃的烷基化试剂接触。

[0026] 在一种实施方式中,用于本发明方法中的炼油厂汽油进料来自于重整油,其为当石油石脑油与负载的加氢/脱氢催化剂在催化重整装置中接触时得到的产品。得到的重整油是石蜡烃和芳香烃的复杂混合物,在绝大多数炼油厂中该混合物被提供到通常称为重整油分离塔的蒸馏系统,以将该混合物分离成多种不同沸程的馏分。例如,重整油分离塔可将重整油分离成主要包含C₇-烃且在大气压力下具有0°C至100°C的沸程的轻质重整油馏分,和主要包含C₈₊烃且在大气压力下具有大于100°C至250°C的沸程的重质重整油馏分。应当理解,可以在重整油分离塔的下流或上流进行本发明方法的第一烷基化步骤,其中使进料中苯和一种或多种C₄₊烯烃反应以产生C₁₀₊烃。在前一种情况下,本发明方法的第一烷基化步骤可对轻质重整油馏分进行。在后一种情况下,重整油分离塔可用于移除C₁₀₊烷基化产物和实现将重整油分离成期望的馏分。

[0027] 第一烷基化步骤

[0028] 在第一烷基化步骤中可以使用任何已知的烷基化催化剂,包括均相和多相催化剂二者。在绝大多数实施方式中,优选多相催化剂,例如固体酸催化剂。合适的固体酸催化剂包括酸性粘土(如BASF F-24X和F-25X粘土)和分子筛(天然形成和合成制备的二者)二者。

[0029] 在一种实施方式中,在第一烷基化步骤中使用的烷基化催化剂包含至少一种约束指数为2-12的中孔分子筛(如在美国专利No. 4,016,218中所限定的)。合适的中孔分子筛包括ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35和ZSM-48。ZSM-5详细描述于美国专利No. 3,702,886和Re. 29,948中。ZSM-11详细描述于美国专利No. 3,709,979中。ZSM-12描述于美国专利No. 3,832,449中。ZSM-22描述于美国专利No. 4,556,477中。ZSM-23描述于美国专利No. 4,076,842中。ZSM-35描述于美国专利No. 4,016,245中。ZSM-48更具体地描述于美国专利No. 4,234,231中。

[0030] 在另一种实施方式中,在第一烷基化步骤中使用的烷基化催化剂包含至少一种MCM-22类的分子筛。如本文所用的,术语“MCM-22类的分子筛”(或“MCM-22类的材料”或“MCM-22类材料”或“MCM-22类沸石”)包括以下分子筛中的一种或多种:

[0031] ●由常见的第一度结晶性构建块晶胞制成的分子筛,其晶胞具有MWW骨架拓扑结构。(晶胞是原子的空间排列,其如果在三维空间中堆砌,则描述结晶结构。在“Atlas of Zeolite Framework Types”,第五版,2001中讨论了这样的结晶结构,其全部内容作为参考文献并入);

[0032] ●由常见的第二度结晶性构建块晶胞制成的分子筛,其为这样的MWW骨架拓扑结构晶胞的二维堆砌,从而形成一个晶胞厚度的单层,优选一个c-晶胞厚度的单层;

[0033] ●由常见的第二度结晶性构建块晶胞制成的分子筛,其为一个或大于一个晶胞厚度的层,其中大于一个晶胞厚度的层是由将至少两个具有一个晶胞厚度的单层堆叠、堆积或结合制成的。这样的第二度构建块的堆叠可以以规则的方式、不规则的方式、随机方式或其任何组合形式;以及

[0034] ●由具有MWW骨架拓扑结构的晶胞的任何规则或随机2维或3维组合制成的分子

筛。

[0035] MCM-22类的分子筛包括具有在 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处包括d-间距最大值的X射线衍射图的那些分子筛。用于表征材料的X射线衍射数据通过标准技术使用铜的K- α 双线作为入射辐照和装备有闪烁计数器及关联的计算机作为采集系统的衍射仪得到。

[0036] MCM-22类的材料包括MCM-22 (描述于美国专利No. 4,954,325中)、PSH-3 (描述于美国专利No. 4,439,409中)、SSZ-25 (描述于美国专利No. 4,826,667中)、ERB-1 (描述于欧洲专利No. 0293032中)、ITQ-1 (描述于美国专利No. 6,077,498中)、ITQ-2 (描述于国际专利公开No. W097/17290中)、MCM-36 (描述于美国专利No. 5,250,277中)、MCM-49 (描述于美国专利No. 5,236,575中)、MCM-56 (描述于美国专利No. 5,362,697中)、UZM-8 (描述于美国专利No. 6,756,030中)、UZM-8HS (描述于美国专利No. 7,713,513中) 及其混合物。

[0037] 在再一种实施方式中,在第一烷基化步骤中使用的烷基化催化剂包含一种或多种具有小于2的约束指数的大孔分子筛。合适的大孔分子筛包括沸石 β 、沸石Y、超稳Y (USY)、超疏水Y (UHP-Y)、脱铝Y (Deal Y)、丝光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-14、ZSM-18、ZSM-20及其混合物。沸石ZSM-3描述于美国专利No. 3,415,736中。沸石ZSM-4描述于美国专利No. 4,021,947中。沸石ZSM-14描述于美国专利No. 3,923,636中。沸石ZSM-18描述于美国专利No. 3,950,496中。沸石ZSM-20描述于美国专利No. 3,972,983中。沸石 β 描述于美国专利No. 3,308,069和Re.No. 28,341中。低钠超稳Y分子筛 (USY) 描述于美国专利No. 3,293,192和3,449,070中。超疏水Y (UHP-Y) 描述于美国专利No. 4,401,556中。脱铝Y沸石 (Deal Y) 可以通过在美国专利No. 3,442,795中找到的方法制备。沸石Y和丝光沸石为天然存在的材料,但是也可以以合成的形式得到,例如TEA-丝光沸石(即由包含四乙基铵导向剂的反应混合物制备的合成丝光沸石)。在美国专利No. 3,766,093和3,894,104中公开了TEA-丝光沸石。

[0038] 用于第一烷基化步骤的优选的分子筛包括沸石 β 、沸石Y和MCM-22类的分子筛,及其组合。

[0039] 以上分子筛可以在没有任何粘结剂或基质的情况下,即以所谓的自粘结形式用作第一烷基化步骤中的烷基化催化剂。供选择地,分子筛可以与可耐受在烷基化反应中采用的温度和其它条件的粘结剂或基质材料复合。这样的材料包括活性与非活性材料,和合成或天然存在的沸石以及无机材料如粘土和/或氧化物,如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化镁或这些和其它氧化物的混合物。后者可以是天然存在的,或者是包含二氧化硅和金属氧化物混合物的胶状沉淀或凝胶形式。粘土也可以与氧化物类型的粘结剂一起被包含以改变催化剂的机械性能或者帮助其制造。与分子筛结合即与其组合或者在其合成中存在的,本身是催化活性的材料的使用可以改变催化剂的转化率和/或选择性。非活性材料适合作为稀释剂以控制转化量,使得可以在不使用控制反应速率的其他手段的情况下经济和有序地得到产品。可以将这些材料掺入到天然存在的粘土(例如膨润土和高岭土)中,以在工业操作条件下改进催化剂的抗碎强度,并起到催化剂的粘结剂或基质的作用。分子筛和无机氧化物基质的相对比例广泛变化,其中分子筛的含量在约1重量%至约90重量%的范围内,并且更通常地,特别地,当复合材料以珠粒形式制备时,分子筛的含量在复合材料的约2%至约80重量%的范围内。

[0040] 第一烷基化步骤可在任何已知的反应器系统中进行,所述反应器系统包括但不限

于固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器和反应蒸馏单元。此外，反应器可以包括单一反应区或者位于相同或不同反应容器中的多个反应区。第一烷基化步骤的合适的条件包括50-300℃，如120-250℃的温度，和100-15,000KPa-a，如1,000-7,000KPa-a的压力。在一种实施方式中，选择温度和压力条件以使炼油厂汽油进料基本上保持为液相。在连续工艺的情况下，合适的重量时空速包括0.1-100小时⁻¹。

[0041] 在第一烷基化步骤中，存在于炼油厂汽油进料中的苯和C₄₊烯烃反应以产生C₁₀₊烃。优选地，进行第一烷基化步骤以便实现存在于炼油厂汽油进料中的所有C₄₊烯烃的基本上完全转化（例如至少90重量%，如至少95重量%，例如至少99重量%）。此外，第一烷基化步骤优选在基本上不存在加入的C₂-C₅烯烃的条件下，即在基本上不存在与炼油厂汽油进料分开加入的C₂-C₅烯烃的条件下进行。

[0042] 第一烷基化流出物的处理

[0043] 来自第一烷基化步骤的流出物包含C₁₀₊烃，进料中未反应的苯和期望的汽油组分。在绝大多数实施方式中，流出物基本上不含C₄₊烯烃。首先处理流出物以移除C₁₀₊烃和产生第二流出物，然后将第二流出物送入第二烷基化步骤。可以使用任何已知的方法（如例如蒸馏）以实现C₁₀₊烃的移除，以将流出物分离成包含C₁₀₊烃的重馏分和包含进料中未反应的苯和期望的汽油组分的轻馏分。然后将轻馏分作为第二流出物送入第二烷基化步骤。

[0044] 第二烷基化步骤

[0045] 在第二烷基化步骤中，在第二烷基化催化剂存在下，使第二流出物的至少一部分与选自一种或多种C₂-C₅烯烃的烷基化试剂在有效产生与第二流出物相比具有降低的苯含量的第三流出物的条件下接触。将烷基化试剂与炼油厂汽油进料分开加入到第二流出物中，在一种实施方式中，所述烷基化试剂包括丙烯，如包含至少10摩尔%的丙烯和至少10摩尔%的丁烯的烯烃混合物。

[0046] 与在第一烷基化步骤的情况下一样，在第二烷基化步骤中可以使用任何已知的烷基化催化剂，包括均相和多相催化剂二者。在绝大多数实施方式中，优选多相催化剂，如固体酸催化剂。合适的固体酸催化剂包括酸性粘土（如BASF F-24X和F-25X粘土）和分子筛（天然存在和合成制备的二者）二者。

[0047] 在一种实施方式中，在第二烷基化步骤中使用的烷基化催化剂包含至少一种约束指数为2-12的中孔分子筛（如在美国专利No. 4,016,218中所限定的）。合适的中孔分子筛包括ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35和ZSM-48。

[0048] 在另一种实施方式中，在第二烷基化步骤中使用的烷基化催化剂包含至少一种MCM-22类的分子筛。合适的MCM-22类的分子筛包括MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56和UZM-8、UZM-8HS及其混合物。

[0049] 在再一种实施方式中，在第二烷基化步骤中使用的烷基化催化剂包含一种或多种具有小于2的约束指数的大孔分子筛。合适的大孔分子筛包括沸石β、沸石Y、超稳Y（USY）、超疏水Y（UHP-Y）、脱铝Y（Deal Y）、丝光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-14、ZSM-18、ZSM-20及其混合物。

[0050] 用于第二烷基化步骤的优选的分子筛包括沸石β和/或MCM-22类的分子筛。

[0051] 以上分子筛可以在没有任何粘结剂或基质的情况下，即以所谓的自粘结形式用作第二烷基化步骤中的烷基化催化剂。供选择地，分子筛可以与可耐受在烷基化反应中采用

的温度和其它条件的粘结剂或基质材料复合。这样的材料包括活性与非活性材料,和合成或天然存在的沸石以及无机材料如粘土和/或氧化物,如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化镁或这些和其它氧化物的混合物。

[0052] 与在第一烷基化步骤的情况下类似,第二烷基化步骤可以在任何已知的反应器系统中进行,所述反应器系统包括但不限于固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器和反应蒸馏单元。此外,反应器可以包括单一反应区或者位于相同或不同反应容器中的多个反应区。用于第二烷基化步骤合适的条件包括50-300°C,如100-250°C的温度,和100-15,000KPa-a,如1,000-7,000KPa-a的压力。在一种实施方式中,选择在第二烷基化步骤中的温度和压力条件以使反应组分基本上保持为液相。在连续工艺的情况下,合适的重量时空速包括0.1-100小时⁻¹。

[0053] 即使使用包含至少10体积%的苯的炼油厂汽油进料,第二烷基化步骤的产物也可以包含小于2体积%,典型地小于0.62体积%的苯,和通常不大于2体积%,典型地小于1.8体积%的在大气压力下具有大于236°C的沸点的化合物。

[0054] 现将参照附图的图1和图2更详细地描述本发明,该附图阐述了根据本发明的第一和第二实施方式的从重整油生产具有降低的苯含量的汽油调和料的方法。

[0055] 在图1中所示的方法中,首先将重整油通过管线11提供到第一烷基化反应器12,在第一烷基化反应器12中在固体酸烷基化催化剂存在下,使重整油中C₄₊烯烃和苯的至少一部分反应,以产生C₁₀₊烷基化产物。将来自第一烷基化反应器12的流出物经由管线13移除和送入重整油分离塔14,例如蒸馏塔,在重整油分离塔14中将流出物至少分离成轻馏分(通常含C₇₋的馏分)和重馏分(通常含C₈₊的馏分)。操作重整油分离塔14使得基本上所有C₁₀₊烷基化产物传送到重馏分中。

[0056] 来自重整油分离塔14的轻馏分优选基本上不含来自重整油的C₄₊烯烃,但是仍包含一些未反应的苯。然后将该馏分的至少一部分通过管线15提供到第二烷基化反应器16,所述第二烷基化反应器16还通过管线17接收炼油厂级丙烯的供给。第二烷基化反应器16包含固体酸烷基化催化剂,其保持在使得轻馏分中的苯与加入的丙烯反应以主要产生C₉烷基化芳香族产物的条件下。在管线18中收集来自第二烷基化反应器16的流出物,送入稳定器19,在稳定器19中将轻质气体经由管线21移除,用作例如LPG。将来自反应器16的液体产物经由管线22从稳定器19中移除。该产物包含低浓度(通常小于0.62体积%)的苯且基本上不含C₁₀₊烃,因此可以完全混入汽油池中。

[0057] 在管线23中收集来自重整油分离塔14的重馏分用于炼油厂的其它部分中,例如用于生产对二甲苯。然而,由于在第一烷基化反应器12中产生的烷基化产物通常将在C₁₀-C₁₃范围内,因此在许多炼油厂中也可以将该重馏分混入汽油池中。

[0058] 在图2中所示的方法中,首先通过管线31将重整油提供到重整油分离塔32,如蒸馏塔,在重整油分离塔32中将重整油至少分离成轻馏分(通常含C₇₋的馏分)和重馏分(通常含C₈₊的馏分)。在管线33中收集来自重整油分离塔32的重馏分用于炼油厂的其它部分中,例如用于生产对二甲苯。

[0059] 在管线34中收集来自重整油分离塔32的轻馏分,送入第一烷基化反应器35,在第一烷基化反应器35中在固体酸烷基化催化剂存在下,使轻馏分中的C₄₊烯烃和苯的至少一部分反应,以产生C₁₀₊烷基化产物。将来自第一烷基化反应器35的流出物经由管线36移除,送

入产物蒸馏塔37,以在塔顶将剩余的苯再浓缩。塔37的底部(通常含C₇₊的馏分)可用作汽油调和料,但一部分也可以混入柴油池中。

[0060] 然后将来自塔37的含苯的塔顶馏分(其基本上不含C₄₊烯烃)通过管线39送入第二烷基化反应器41,所述第二烷基化反应器41还通过管线42接收炼油厂级丙烯的供给。第二烷基化反应器41包含固体酸烷基化催化剂,其保持在可使塔37塔顶馏分中的苯与加入的丙烯反应以主要产生C₉烷基化芳香族产物的条件下。在管线43中收集来自第二烷基化反应器41的流出物,送入稳定器44,在稳定器44中将轻质气体经由管线45移除,用作例如LPG。将来自反应器41的液体产物经由管线46从稳定器44中移除。该产物包含低浓度(通常小于0.62体积%)的苯且基本上不含C₁₀₊烃,因此可以完全混入汽油池中。

[0061] 提供了以下非限制性的实施例和附图的图3-6以进一步阐述本文描述的方法。

[0062] 实施例1

[0063] 在蒸馏中试装置中将从美国炼油厂得到的可商购的重整油进料1蒸馏,以将其中包含的苯和更轻质的组分(轻质重整油1)与比苯重的那些组分(重质重整油1)分离。通过装备有Agilent DB-1柱的Hewlett Packard 6890气相色谱仪分析重整油进料1和得到的轻质重整油1和重质重整油1流,所述Agilent DB-1柱具有0.25mm的内径,0.5 μ m的膜厚和100米的长度。还通过ASTM D1159分析所述流的溴值以测定它们的烯烃含量。GC和溴值结果和从溴值计算得到的烯烃含量一起列于表1中。显然所有重整油流包含大量的烯烃。

[0064] 表1

[0065]

	重整油进料1	轻质重整油1	重质重整油1
比Bz轻的组分,%	33.6%	77.1%	<0.1%
苯(Bz),%	5.6%	13.1%	0.1%
比Bz重的组分,%	60.8%	9.8%	99.9%
溴值,g/100g	1.6	2.3	1.2
烯烃(计算值),%	0.7%	0.9%	0.6%

[0066] 实施例2

[0067] 在固定床反应器1中处理在实施例1中所用的相同的重整油进料1流,所述固定床反应器1由3/4英寸(19mm)直径的壁厚系列号40不锈钢316管制成,总长为34英寸(864cm)。反应器1包含33g的 β 沸石催化剂。在与重整油进料1接触前在150 $^{\circ}$ C下用的纯苯流干燥该催化剂。

[0068] 储罐用于重整油进料1,使用变容真空泵将进料引入反应器1。重整油进料1的流速通过泵设置设定,并通过电子计重秤监测。将重整油进料1引入到反应器1中,以225g/h持续20天,然后将流速提高到335g/h再持续额外的一天。不向反应器1提供单独的烯烃进料。反应器操作条件通过自动控制系统控制和监测。特别地,在试验期间反应器进口温度保持在198和202 $^{\circ}$ C之间。使用另一个储罐收集来自反应器1的流出物,反应器流出物1。

[0069] 在实施例1中使用的相同蒸馏中试装置中蒸馏反应器流出物1,以将其中包含的苯和更轻质的组分(轻质重整油2)与比苯重的那些组分(重质重整油2)分离。通过GC和溴值分析得到的轻质重整油2和重质重整油2以及反应器流出物1,其结果列于表2中。反应器流出物1、轻质重整油2和重质重整油2中发现的极低的烯烃含量显示了在反应器1中将重整油进

料中包含的烯属化合物基本上完全移除。

[0070] 表2

[0071]

	重整油 进料 1	反应器 流出物 1	轻质重 整油 2	重质重 整油 2
比 Bz 轻的组分, %	33.6%	33.3%	77.0%	<0.1%
苯 (Bz), %	5.6%	5.3%	13.3%	0.1%
比 Bz 重的组分, %	60.8%	61.4%	9.7%	99.9%
溴值, g/100g	1.6	<0.02	<0.02	<0.02
烯烃 (计算值), %	0.7%	<0.01%	<0.01%	<0.01%

[0072] 实施例3

[0073] 在固定床反应器2中进行实施例1中得到的轻质重整油1与丙烯的烷基化试验,所述固定床反应器2由3/4英寸(19cm)直径的壁厚系列号40不锈钢316管制成,总长为34英寸(864cm)。储罐用于轻质重整油1,另一个储罐用于丙烯。使用变容真空泵将轻质重整油1送入反应器2中,使用另一个变容真空泵将丙烯送入反应器2中。轻质重整油1和丙烯的流速通过泵设置设定,并通过电子计重秤监测。反应器操作条件通过自动控制系统控制和监测。将反应器流出物的一部分通过离心泵再循环回反应器进口以控制跨催化剂床的温升。

[0074] 为了进行试验,首先将30g的MCM-22类催化剂装载到反应器2中。在引入实施例1中得到的轻质重整油1之前,在150°C下用纯苯流将催化剂干燥。以9g/h将丙烯进料引入反应器2中,反应器进口温度保持在198和202°C之间。调节反应器再循环以将横跨催化剂床的温升控制到低于20°C。调节轻质重整油1的流速以实现不同的苯转化率。通过在实施例1中使用的相同的GC分析进料和反应器流出物,结果示于图3和4中。

[0075] 如从图3将看到的,在反应器2流出物中比二异丙苯(DIPB)重的组分的总浓度随着苯转化率的增加而增加。类似地,如图4中所示,在反应器2流出物中比三异丙苯(TIPB)重的组分的总浓度也随苯转化率的增加而增加。

[0076] 实施例4

[0077] 在实施例3中所用的相同的反应器2中进行实施例2中得到的轻质重整油2与丙烯的的烷基化试验。实验装置、使用的催化剂和操作条件与实施例3中的那些相同。在反应器2流出物中比DIPB重的组分的总浓度示于图3中。在反应器2流出物中比TIPB重的组分的总浓度示于图4中。

[0078] 图3中给出的数据表明,通过处理重整油分离塔上游的重整油进料1可以显著降低在反应器2流出物中比DIPB重的组分的总浓度。

[0079] 图4中给出的数据表明,通过处理重整油分离塔上游的重整油进料1还可以显著降低在反应器2流出物中比TIPB重的组分的总浓度。

[0080] 实施例5

[0081] 分析从非美国炼油厂得到的可商购的轻质重整油3,发现其包含26.3%的苯和

1.2%的烯烃。在两段式环流反应器系统反应器3中进行轻质重整油3与丙烯的烷基化试验,所述反应器3包括两个串联的固定床反应器。每个反应器由3/4英寸(19cm)直径的壁厚系列号40不锈钢316管制成,总长为34英寸(864cm),装载有43g的MCM-22类催化剂,在150°C下用纯苯流将其干燥。储罐用于轻质重整油3,另一个储罐用于丙烯。使用变容真空泵将轻质重整油3送入第一反应器中。使用另一个变容真空泵将丙烯以1:1的比例送入第一和第二反应器二者中。

[0082] 轻质重整油3和丙烯的流速通过泵设置设定,并通过电子计重秤监测。将第一反应器流出物的一部分通过离心泵再循环回第一反应器进口以控制第一反应器中横跨催化剂床的温升。将来自第一反应器的净流出物送入第二反应器。将第二反应器流出物的一部分通过另一个离心泵再循环回第二反应器进口以控制第二反应器中横跨催化剂床的温升。反应器操作条件通过自动控制系统控制和监测。

[0083] 以约30g/h的流速将丙烯进料引入两段式环流反应器系统反应器3中,第一和第二反应器二者的进口温度均保持在198和202°C之间。调节反应器再循环以将横跨每个催化剂床的温升控制到低于20°C。调节轻质重整油3的流速以实现不同的苯转化率。在反应器3流出物中比DIPB重的组分的总浓度示于图5中。在反应器3流出物中比TIPB重的组分的总浓度示于图6中。

[0084] 实施例6

[0085] 在两段式直流反应器系统反应器4中处理从与美国炼油厂得到的可商购的轻质重整油,所述轻质重整油具有与实施例5中所用的轻质重整油3基本相同的组成,所述反应器4包括两个串联的固定床反应器。每个反应器由3/4英寸(19cm)直径的壁厚系列号40不锈钢316管制成,总长为34英寸(864cm),装载有43g的MCM-22类催化剂,在150°C下用纯苯流将其干燥。使用变容真空泵将轻质重整油进料送入第一反应器。将来自第一反应器的流出物送入第二反应器。两个反应器进口温度均保持在198和202°C之间。收集反应器4流出物,将其在与实施例1中所用的相同的蒸馏中试装置中蒸馏,以将其中包含的苯和更轻的组分与比苯更重的那些组分分离。发现所得的轻质重整油4包含26.5%的苯,不含烯烃。在轻质重整油4中不存在烯烃表明,通过用MCM-22类催化剂处理已经将在重整油进料中包含的烯属化合物完全移除。

[0086] 在实施例5中所用的相同的两段式环流反应器系统反应器3中进行轻质重整油4和丙烯的烷基化试验。实验装置、使用的催化剂和操作条件与实施例5中的那些相同。在反应器3流出物中比DIPB重的组分的总浓度示于图5中。在反应器3流出物中比TIPB重的组分的总浓度示于图6中。

[0087] 图5中给出的数据表明,通过在沸石催化剂上处理轻质重整油随后蒸馏以回收无烯烃的轻质重整油,可以显著降低反应器3流出物中比DIPB重的组分的总浓度。

[0088] 图6中给出的数据表明,通过在沸石催化剂上处理轻质重整油随后蒸馏以回收无烯烃的轻质重整油,可以显著降低反应器3流出物中比TIPB重的组分的总浓度。

[0089] 尽管已经参考特定的实施方案描述和阐述了本发明,但是本领域技术人员将理解本发明适用于不必须在本文中阐述的变体。由于该原因,为了确定本发明真正的范围,则应当单独地参考随附的权利要求书。

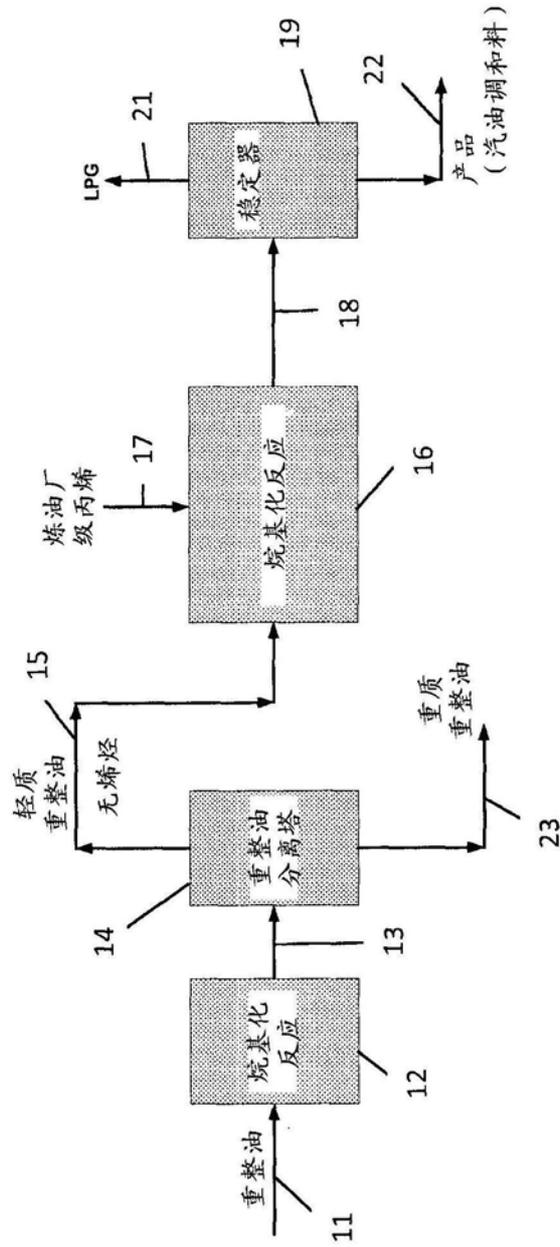


图1

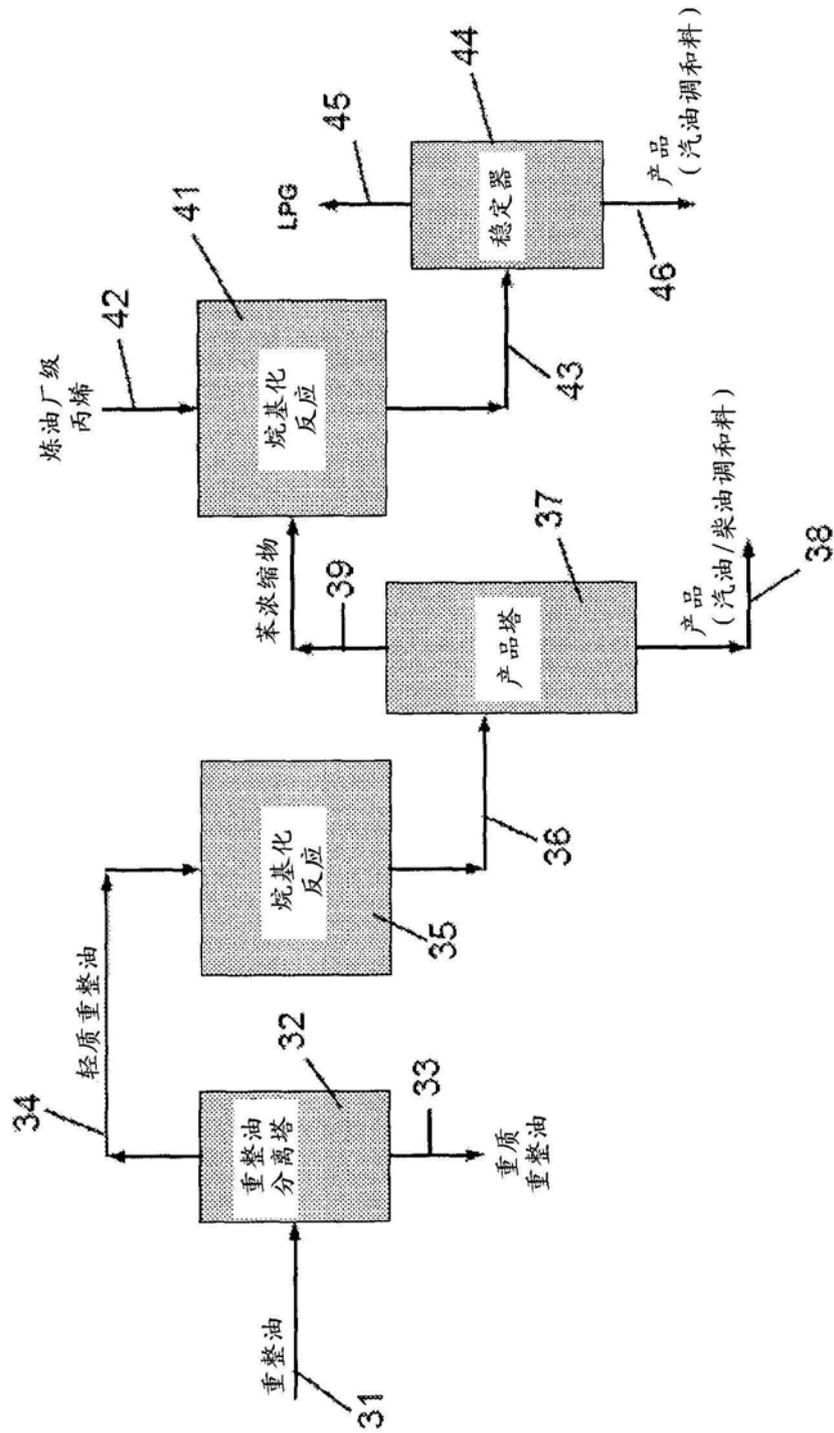


图2

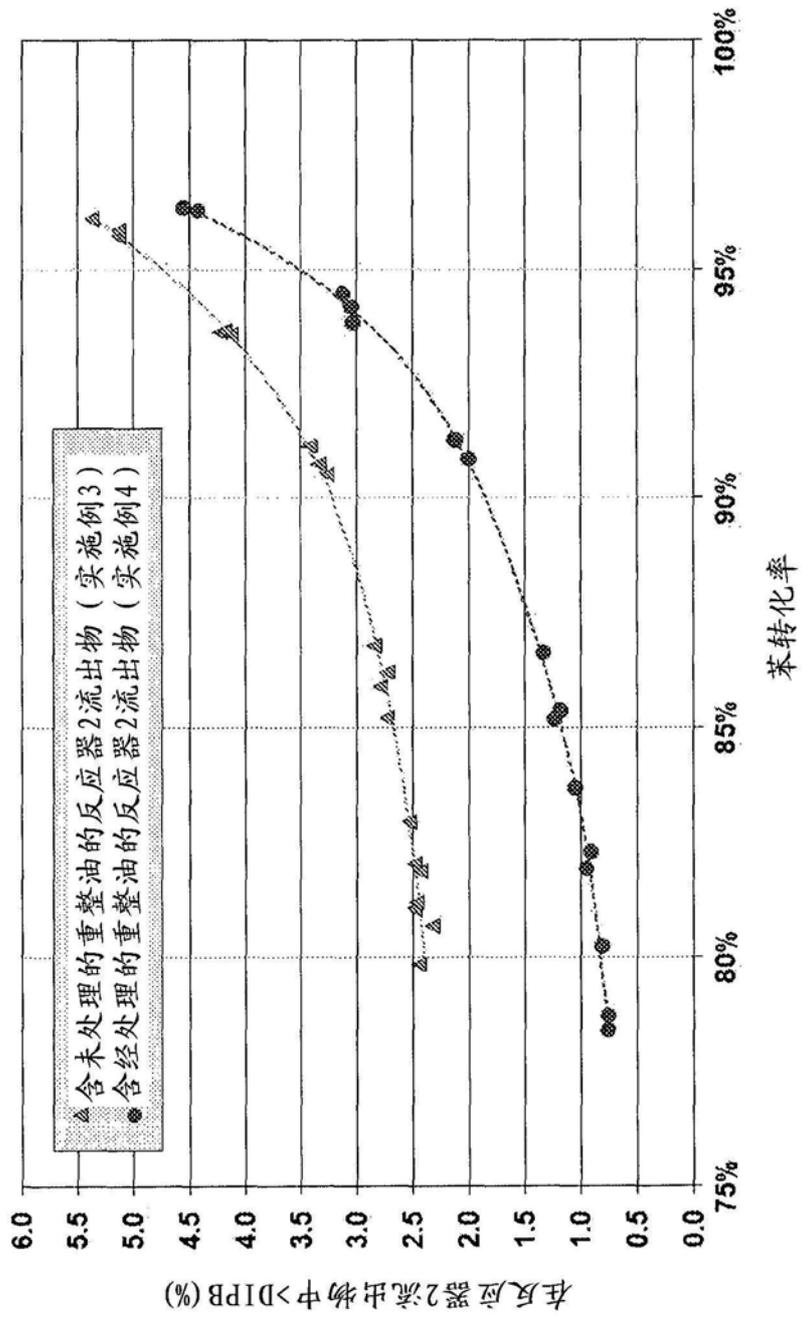


图3

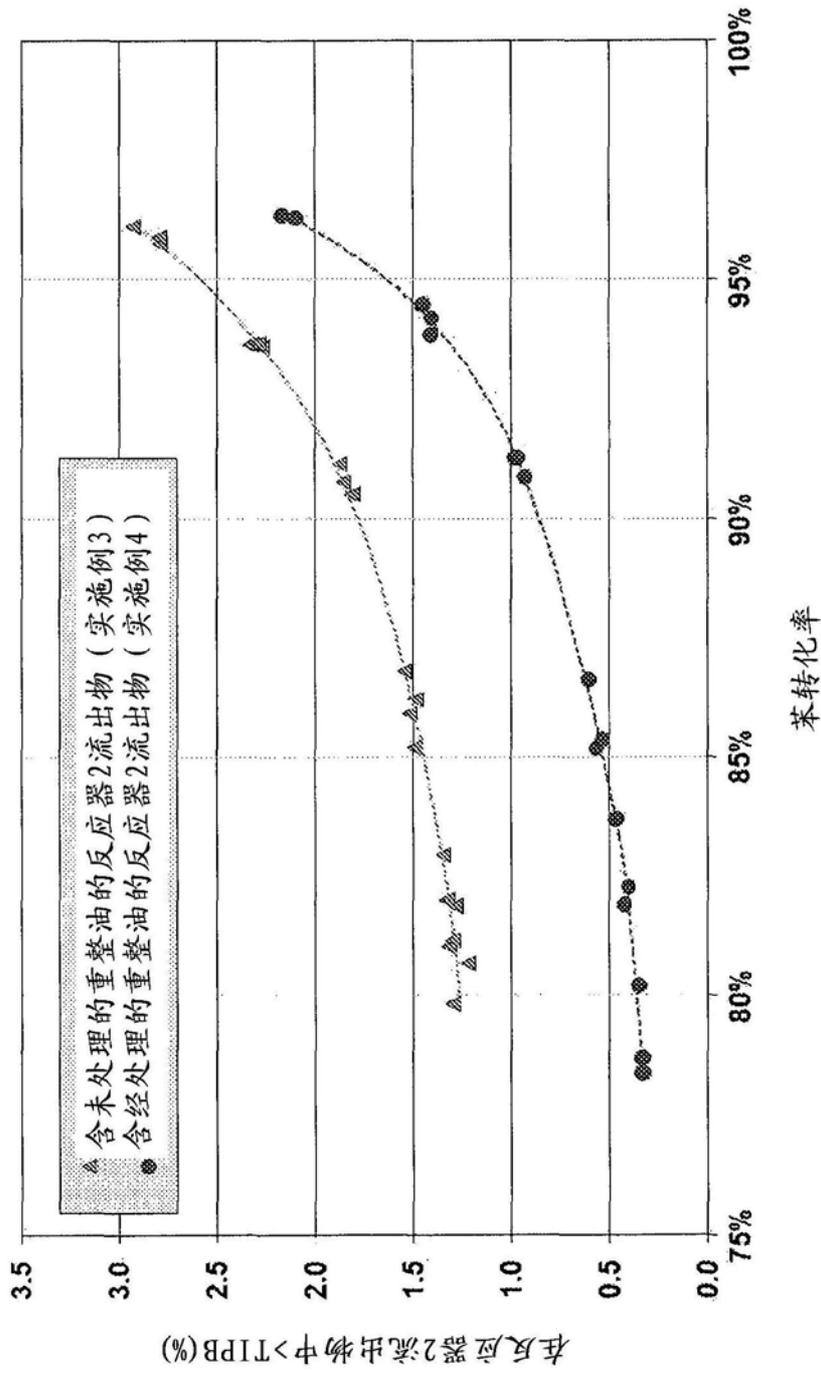


图4

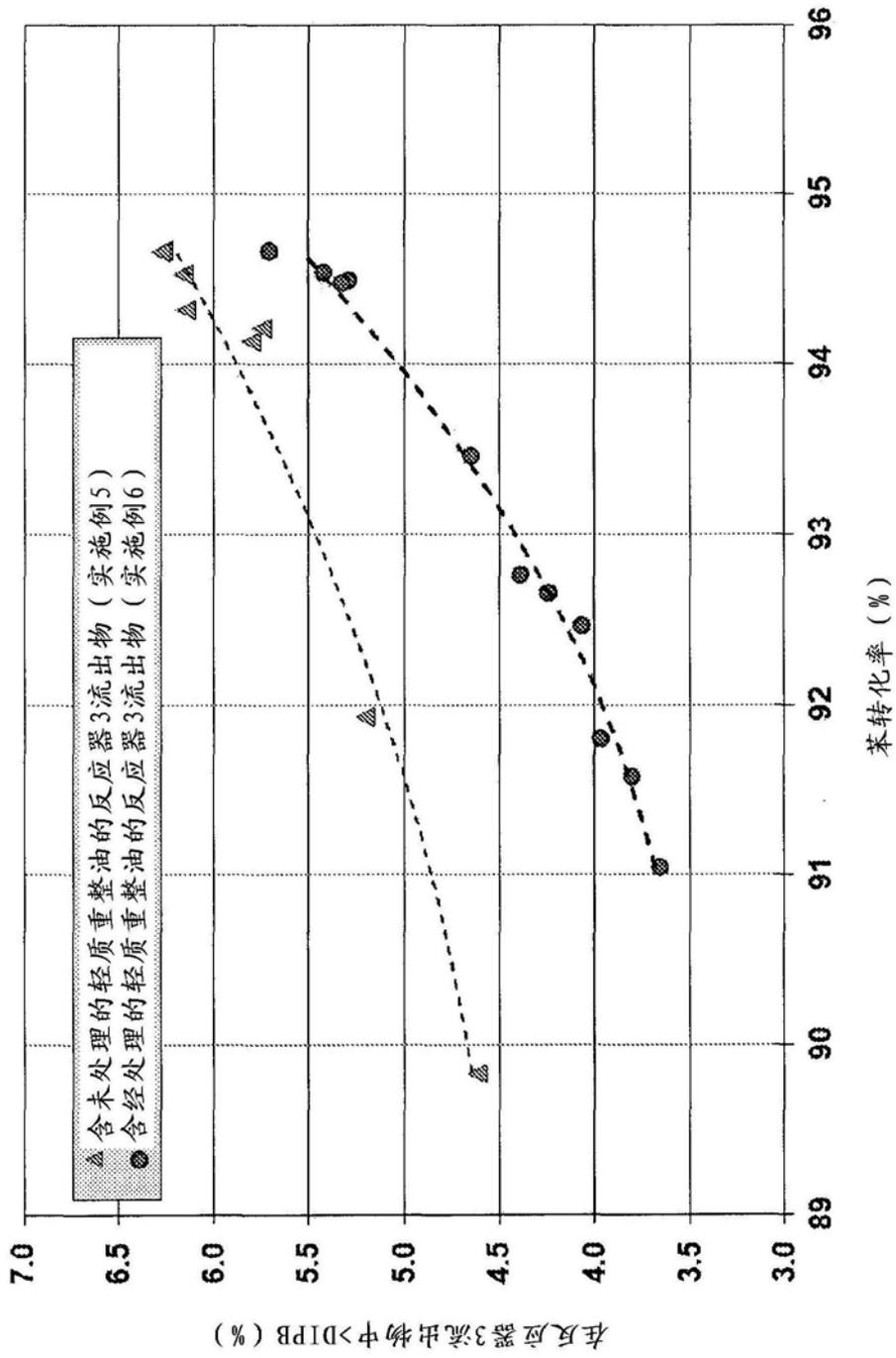


图5

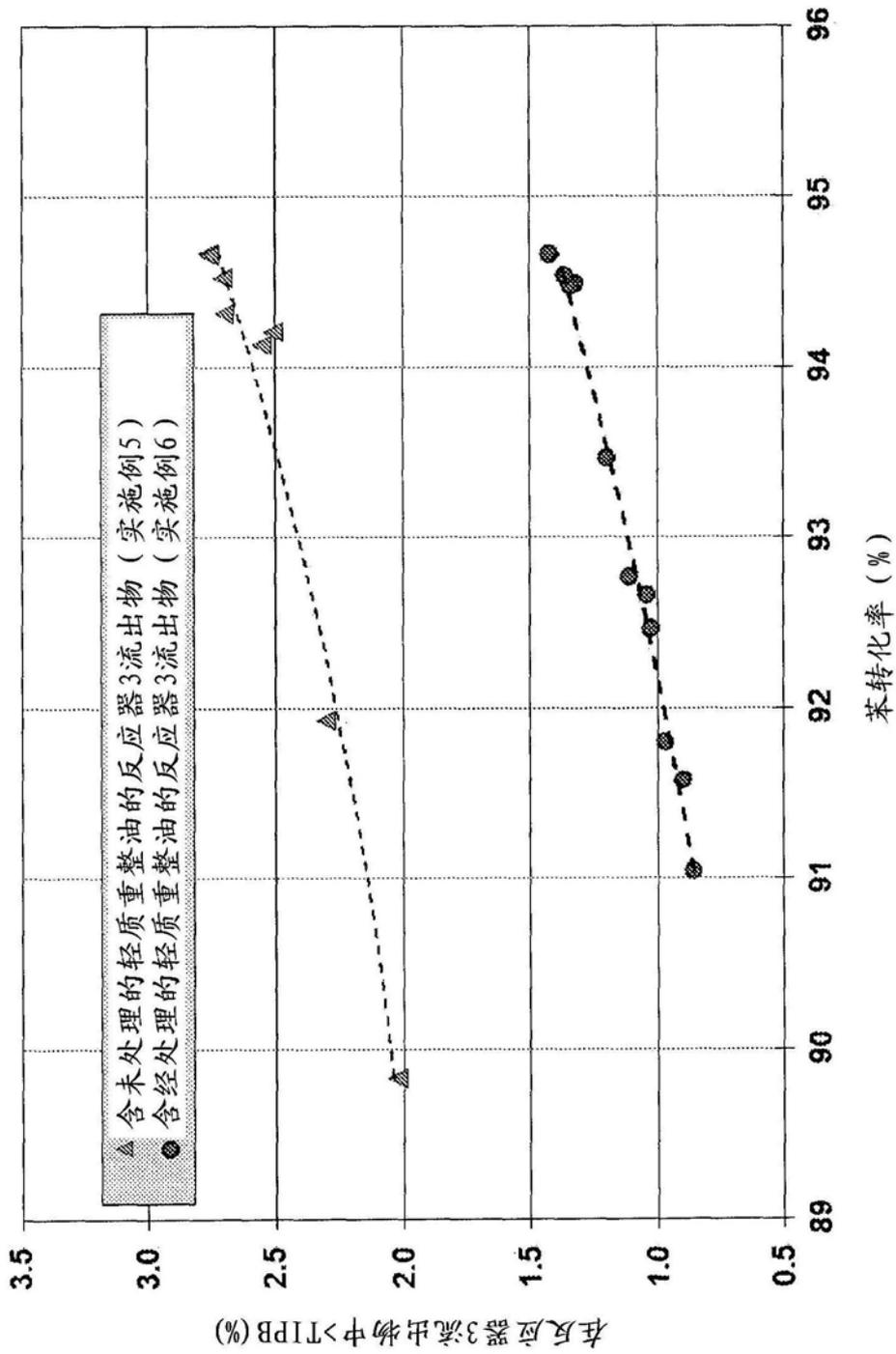


图6